



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 597 361 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93117749.7**

51 Int. Cl.⁵: **C07C 205/06, C07C 201/08**

22 Anmeldetag: **02.11.93**

30 Priorität: **13.11.92 DE 4238390**
22.03.93 DE 4309140

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.05.94 Patentblatt 94/20

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

71 Anmelder: **BAYER AG**

D-51368 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Schieb, Thomas, Dr.**
Vierkotter Feld 1

D-51503 Rösrath(DE)

Erfinder: **Wiechers, Gerhard, Dr.**
Auf dem Bruch 33

D-51381 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Sundermann, Rudolf, Dr.**
Treptower Strasse 5

D-51375 Leverkusen(DE)

Erfinder: **Zarnack, Uwe, Dr.**
Ulitzhorn 2

D-25541 Brunsbüttel(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol.

57 Ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Dinitrotoluol-Isomergemischen durch einstufige Nitrierung von Toluol unter adiabatischen Temperaturbedingungen und Nutzung der Reaktionsenthalpie zur destillativen Entfernung des während der Nitrierung gebildeten Reaktionswassers.

EP 0 597 361 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von Dinitrotoluol durch einstufige Nitrierung von Toluol mit Nitriersäure unter adiabatischen Bedingungen.

Es ist seit vielen Jahren bekannt, daß aromatische Verbindungen durch Nitrierung mit Mischungen aus Schwefelsäure und Salpetersäure - auch Nitriersäure genannt - zu den entsprechenden Nitroaromaten umgesetzt werden können (Muspratt und Hofmann, Liebigs Ann. Chem. 57, 201 (1846).

Großtechnisch wurden Nitrierungen früher ausschließlich und werden auch heute noch überwiegend isotherm durchgeführt, d.h. die Reaktionswärme wird am Ort der Entstehung (Rührkessel, Schlaufenreaktor etc.) durch ein Kühlmittel abgeführt. Dies gilt insbesondere auch für die großtechnische Herstellung von Dinitrotoluol, die im allgemeinen zweistufig unter isothermen Bedingungen erfolgt (vgl. z.B. Ullmann, Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 17, S. 392).

Der Nachteil dieser altbekannten Verfahrensweise liegt insbesondere in dem Umstand begründet, daß sowohl zur Aufrechterhaltung der isothermen Reaktionsbedingungen (Kühlung) als auch zur anschließenden destillativen Entfernung des Reaktionswassers aus der Säurephase (Aufheizen) ein hoher Energieaufwand erforderlich ist.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, ein neues Verfahren zur Dinitrierung von Toluol zur Verfügung zu stellen, bei welchem die Reaktionsenthalpie zur destillativen Entfernung des Reaktionswassers aus der bei Nitrierung anfallenden Säurephase genutzt wird.

Diese Aufgabe konnte mit dem nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren durch eine adiabatische Reaktionsführung gelöst werden.

Die Nitrierung von aromatischen Verbindungen unter adiabatischen Reaktionsbedingungen ist aus einer Reihe von Patentveröffentlichungen bereits bekannt (vgl. z.B. US-PS 39 28 475, 40 21 498, 40 91 042, 44 53 027 oder EP-A-0 436 443). Diesen Verfahren des Standes der Technik gemeinsam ist jedoch, daß sie lediglich zur Mononitrierung eingesetzt werden, wobei Toluol in keinem einzigen konkreten Beispiel als zu nitrierende aromatische Verbindung genannt wird. Der Grund hierfür ist sehr wahrscheinlich in dem Umstand begründet, daß einerseits zur Dinitrierung wesentlich drastischere Reaktionsbedingungen (Verwendung von mindestens äquivalenten Mengen an Nitriersäure, höhere Reaktionstemperaturen) zur Anwendung gelangen müssen, so daß einerseits, unabhängig von der Art der zu nitrierenden aromatischen Verbindung, mit der Bildung von erhöhten Mengen an unerwünschten Nebenprodukten gerechnet werden mußte und daß andererseits bei der Dinitrierung von Toluol unter den genannten drastischen Reaktionsbedin-

gungen nicht erwartet werden konnte, daß die bekanntlich leicht oxidierbare Methylgruppe des Toluols das Verfahren überlebt.

Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, daß nicht nur eine einwandfreie Dinitrierung von aromatischen Verbindungen sondern sogar eine Dinitrierung von Toluol unter den nachstehend näher beschriebenen adiabatischen Reaktionsbedingungen möglich ist.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dinitrotoluol-Isomergemischen durch Nitrierung von Toluol, dadurch gekennzeichnet, daß man Toluol einstufig in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor unter Verwendung einer Nitriersäure, bestehend aus (i) 80 bis 100 Gew.-% an anorganischen Bestandteilen, die sich im wesentlichen aus 60 bis 90 Gew.-% Schwefelsäure, 1 bis 20 Gew.-% Salpetersäure und mindestens 5 Gew.-% Wasser zusammensetzen und (ii) 0 bis 20 Gew.-% organischen Bestandteilen, die zu 70 bis 100 % aus Dinitrotoluol-Isomeren und zum Rest aus Nebenprodukten bestehen, unter Einhaltung eines Molverhältnisses von Salpetersäure zu Toluol von mindestens 2:1 unter adiabatischen Bedingungen zur Reaktion bringt, das den Reaktor kontinuierlich mit einer Temperatur von mindestens 120 °C verlassende Reaktionsgemisch in eine obere Produktphase und eine untere Säurephase auftrennt, die Produktphase in an sich bekannter Weise aufarbeitet, und die Säurephase durch Entspannungsverdampfung gegebenenfalls unter gleichzeitiger Wärmezufuhr von mindestens 10 % des Wassers destillativ befreit und nach Zugabe von 50 bis 100 gew.-%iger Salpetersäure an den Prozeßanfang zurückführt.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Nitriersäure besteht aus 80 bis 100 Gew.-% an (i) anorganischen Bestandteilen, die sich im wesentlichen aus 60 bis 90, vorzugsweise 65 bis 85 Gew.-% Schwefelsäure, 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% Salpetersäure und mindestens 5, vorzugsweise mindestens 10 Gew.-% Wasser zusammensetzen und aus (ii) 0 bis 20 Gew.-% organischen Bestandteilen, die sich zu 70 bis 100 Gew.-% aus Dinitrotoluol-Isomeren und 0 bis 30 organischen Nebenprodukten zusammensetzen. Beim Einsatz von Nitriersäuren mit einem Salpetersäuregehalt von 5-20 Gew.-% liegt die Eintrittstemperatur der Edukte vorzugsweise bei unter 100 °C. Werden Nitriersäuren mit einem Salpetersäuregehalt von 1-15 Gew.-% verwendet, dann liegt die Eintrittstemperatur bevorzugt über 100 °C. Die organischen Nebenprodukte wie z.B. Mononitrotoluole, Trinitrotoluol, Kresole und/oder Carbonsäuren stören den Ablauf des kontinuierlichen Kreislaufverfahrens nicht, da sie in einem späteren Zyklus zu Dinitrotoluol oxidiert (Mononitrotoluol), bei der basischen Produktwäsche ausgeschleust (Säuren, Kre-

sole), zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert oder als Spur im Produkt verbleiben (Trinitrotoluol). Zu Beginn des Verfahrens besteht die Nitriersäure im allgemeinen ausschließlich aus den genannten anorganischen Bestandteilen. Da es sich bei dem Verfahren jedoch um ein kontinuierliches Verfahren handelt, bei welchem die anorganische Säurephase, die organische Bestandteile der genannten Art enthält, nach Zugabe von Salpetersäure an den Prozeßanfang zurückgeführt wird, enthält die mit dem zu nitrierenden Toluol abzumischende Nitriersäure während des Verfahrens organische Bestandteile der genannten Art. Während des im Kreislauf befindlichen Verfahrens besteht die aus Kreislaufsäure und frischer Salpetersäure hergestellte Nitriersäure vorzugsweise aus 80 bis 99,9 Gew.-% anorganischen Bestandteilen der genannten Art und 0,1 bis 20 Gew.-% organischen Bestandteilen der genannten Art.

Die Nitriersäure wird bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kontinuierlich mit dem zu nitrierenden Toluol vermischt, wobei die Mengenverhältnisse einem Molverhältnis von Salpetersäure zu Toluol von mindestens 2:1, vorzugsweise von 2:1 bis 2,2:1 entsprechen.

Vor der Durchmischung liegt die Temperatur der Ausgangsmaterialien je nach Ausführungsform vorzugsweise unterhalb oder oberhalb von 100 °C, besonders bevorzugt unterhalb von 80 °C bzw. oberhalb von 120 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im Prinzip beliebige Reaktoren geeignet, bei deren kontinuierlichem Betrieb eine Rückvermischung weitgehend ausgeschlossen werden kann. In Betracht kommen beispielsweise Rohrreaktoren.

Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in Rohrreaktoren aus Edelstahl, Tantal, emailliertem Stahl oder Glas durchgeführt.

Zur Durchmischung der Ausgangsmaterialien können an sich bekannte Mischaggregate wie beispielsweise Rührer, Rotor-Stator-Systeme, Mischpumpen, Düsen und Statikmischer eingesetzt werden.

Während der erfindungsgemäßen Nitrierung erfolgt im allgemeinen keine Wärmeabfuhr (adiabatische Bedingungen), so daß das den Reaktor im allgemeinen nach einer für eine vollständige Umsetzung des eingesetzten Toluols ausreichende Verweilzeit verlassende Reaktionsgemisch eine Temperatur von mindestens 120 °C, vorzugsweise von 140 bis 220 °C aufweist, wobei die Austrittstemperatur des Produktgemisches um mindestens 10 °C über der Eintrittstemperatur der Ausgangsmaterialien liegt. Durch externe Kühlung wird allenfalls dafür Sorge getragen, daß die Temperatur nicht unzulässig hohe Werte erreicht.

Nach Verlassen des Reaktors wird das heiße Reaktionsgemisch der Phasentrennung zugeführt und in eine Produktphase (obere Phase) und Säurephase (untere Phase) aufgetrennt.

Nach an sich bekannter Aufarbeitung der Produktphase (Auswaschen der anhaftenden Säurespuren) liegt ein im wesentlichen, d.h. im allgemeinen zu mindestens 98 Gew.-% aus isomeren Dinitrotoluolen bestehendes Verfahrensprodukt mit einem Gehalt an ortho-Isomeren von unter 7 Gew.-%, vorzugsweise unter 6 Gew.-% vor, in welchem das Gewichtsverhältnis 2,4-Dinitrotoluol : 2,6-Dinitrotoluol bei $80 \pm 2 : 20 \pm 2$ liegt. Der Gehalt des Verfahrensprodukts an Mononitrotoluol liegt unter 2000 ppm (Gewicht) und an Trinitrotoluol unter 2000 ppm (Gewicht).

In einer bevorzugten Ausführungsform wird anstelle der bekannten Aufarbeitung der Produktphase (Auswaschen der anhaftenden Säurespuren) eine Kristallisation des Produktes durchgeführt.

Die bei der Phasentrennung anfallende heiße Säurephase wird durch Entspannen im Vakuum, gegebenenfalls unter gleichzeitiger Wärmezufuhr von mindestens 10 % des Wassers destillativ befreit und mit 50 bis 100 gew.-%iger, vorzugsweise 60 bis 70 gew.-%iger Salpetersäure vermischt, so daß erneut eine Nitriersäure der oben angegebenen Zusammensetzung resultiert, und an den Prozeßanfang zurückgeführt.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Prozentangaben auf das Gewicht.

Beispiel 1

113,4 g/h (1,233 Mol/h) Toluol und 1445,9 g/h Nitriersäure der Zusammensetzung 73,6:11,6:14,8 (Gewichtsteile $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$), entsprechend einem Molverhältnis von Salpetersäure zu Toluol von 2,16:1, werden kontinuierlich über zwei getrennte Dosierpumpen bei 40 °C (Temperatur der Ausgangsmaterialien) in einen nicht rückvermischenden Reaktor eingepumpt. Als solcher wird ein 20 m langes Reaktionsrohr aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 0,6 mm verwendet. Die Mischung der Komponenten erfolgt unmittelbar vor Eintritt in den Reaktor. Die Verweilzeit im Reaktor beträgt etwa 20 Sekunden. Das unter adiabatischen Bedingungen erhaltene, ca. 160 °C heiße Reaktionsprodukt wird sofort der Phasentrennung zugeführt.

Die obere Produktphase wird in an sich bekannter Weise aufgearbeitet (Wasserwäsche, Sodawäsche, 2 x Wasserwäsche). Die isolierte Ausbeute beträgt 170,9 g/h (76,2 %). Durch Extraktion der wäßrigen Säurephase mit Toluol können weitere 52,0 g/h (23,2 %) Nitrierprodukt erhalten werden.

Die vereinigten Nitrierprodukte enthalten 76 % 2,4-Dinitrotoluol, 19 % 2,6-Dinitrotoluol und weniger als 4,5 % o-Dinitrotoluole. Der Gehalt an Mononitrotoluolen und Trinitrotoluol liegt jeweils unter 1000 ppm (Gewicht).

Beispiel 2

140,3 g/h (1,52 Mol/h) Toluol und 3552,5 g/h Nitriersäure der Zusammensetzung 76,9:5,8:17,3 (Gewichtsteile $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$), entsprechend einem Molverhältnis von Salpetersäure zu Toluol von 2,15:1, werden kontinuierlich über zwei getrennte Dosierpumpen bei 120 °C (Temperatur der Ausgangsmaterialien) in einen nicht rückvermischenden Reaktor eingepumpt. Als solcher wird ein 20 m langes Reaktionsrohr aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 0,99 mm verwendet. Die Mischung der Komponenten erfolgt unmittelbar vor Eintritt in den Reaktor. Die Verweilzeit im Reaktor beträgt etwa 20 Sekunden. Das unter adiabatischen Bedingungen erhaltene, ca. 165 °C heiße Reaktionsprodukt wird sofort der Phasentrennung zugeführt.

Die obere Produktphase wird in an sich bekannter Weise aufgearbeitet (Wasserwäsche, Sodawäsche, 2 x Wasserwäsche). Die isolierte Ausbeute beträgt 140,3 g/h (50,6 %). Durch Extraktion der wäßrigen Säurephase mit Toluol können weitere 134,5 g/h (48,5 %) Nitrierprodukt erhalten werden. Die vereinigten Nitrierprodukte enthalten 74,8 % 2,4-Dinitrotoluol, 18,7 % 2,6-Dinitrotoluol und weniger als 5,6 % o-Dinitrotoluole. Der Gehalt an Mononitrotoluolen und Trinitrotoluol liegt jeweils unter 1000 ppm (Gewicht).

Beispiel 3

72,6 g/h (0,788 Mol/h) Toluol und 3681,3 g/h Nitriersäure der Zusammensetzung 78,5:2,9:18,6 (Gewichtsteile $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$), entsprechend einem Molverhältnis von Salpetersäure zu Toluol von 2,15:1, werden kontinuierlich über zwei getrennte Dosierpumpen bei 140 °C (Temperatur der Ausgangsmaterialien) in einen nicht rückvermischenden Reaktor eingepumpt. Als solcher wird ein 20 m langes Reaktionsrohr aus Edelstahl mit einem Innendurchmesser von 0,99 mm verwendet. Die Mischung der Komponenten erfolgt unmittelbar vor Eintritt in den Reaktor. Die Verweilzeit im Reaktor beträgt etwa 20 Sekunden. Das unter adiabatischen Bedingungen erhaltene, 152 °C heiße Reaktionsprodukt wird sofort der Phasentrennung zugeführt.

Die obere Produktphase wird in an sich bekannter Weise aufgearbeitet (Wasserwäsche, Sodawäsche, 2 x Wasserwäsche). Die isolierte Ausbeute beträgt 142,4 g/h (99,2 %). Der Gehalt an Mononitrotoluolen und Trinitrotoluol liegt jeweils unter

1000 ppm (Gewicht).

Die erhaltenen Absäuren können der Aufkonzentrierung zugeführt werden oder nach Aufstokkung mit frischer Salpetersäure wiederverwendet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Dinitrotoluol-Isomerengemischen durch Nitrierung von Toluol, dadurch gekennzeichnet, daß man Toluol einstufig in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor unter Verwendung einer Nitriersäure, bestehend aus (i) 80 bis 100 Gew.-% an anorganischen Bestandteilen, die sich im wesentlichen aus 60 bis 90 Gew.-% Schwefelsäure, 1 bis 20 Gew.-% Salpetersäure und mindestens 5 Gew.-% Wasser zusammensetzen und (ii) 0 bis 20 Gew.-% organischen Bestandteilen, die zu 70 bis 100 % aus Dinitrotoluol-Isomeren und zum Rest aus Nebenprodukten bestehen, unter Einhaltung eines Molverhältnisses von Salpetersäure zu Toluol von mindestens 2:1 unter adiabatischen Bedingungen zur Reaktion bringt, das den Reaktor kontinuierlich mit einer Temperatur von mindestens 120 °C verlassende Reaktionsgemisch in eine obere Produktphase und eine untere Säurephase auftrennt, die Produktphase aufarbeitet, und die Säurephase durch Entspannungsverdampfung gegebenenfalls unter gleichzeitiger Wärmezufuhr von mindestens 10 % des Wassers destillativ befreit und nach Zugabe von 50 bis 100 gew.-%iger Salpetersäure an den Prozeßanfang zurückführt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Verfahren eingesetzten Ausgangsmaterialien eine unter 100 °C liegende Temperatur aufweisen und 5 bis 20 Gew.-% Salpetersäure vorhanden sind.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die beim Verfahren eingesetzten Ausgangsmaterialien eine Temperatur von ≥ 100 °C aufweisen und 1 bis 15 Gew.-% Salpetersäure vorhanden sind.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch eine über 120 °C liegende Temperatur aufweist, wobei in Abhängigkeit von der Temperatur der Ausgangsmaterialien die Temperatur des den Reaktor verlassenden Reaktionsgemisches mindestens 10 °C höher liegt als die Temperatur der Ausgangsmaterialien.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Produktphase durch Kristallisation aufgearbeitet wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 7749

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
D,A	US-A-4 091 042 (V. ALEXANDERSON ET AL.) * das ganze Dokument * ---	1	C07C205/06 C07C201/08
A	FR-A-1 372 978 (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) * Ansprüche * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C07C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 17. Dezember 1993	Prüfer Bonnevalle, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- Δ : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1501 (12.1) (P/0401)